

T S2/5/1

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011092451

WPI Acc No: 1997-070376/199707

XRAM Acc No: C97-022802

XRPX Acc No: N97-058162

**Non-aq. sec. battery with large discharge capacity - comprises amorphous combined oxide cathode, lithium-contg. combined oxide anode, and non. aq. electrolyte**

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8315858	A	19961129	JP 95121207	A	19950519	199707 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95121207 A 19950519

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8315858	A	10	H01M-010/40	

Abstract (Basic): JP 8315858 A

The non-aq. sec. battery is composed of an amorphous combined oxide cathode, a combined oxide anode contg. Li, at least one transition metal and elements from Gps. 13-15, and a non-aq. electrolyte contg. at least LiPF<sub>6</sub> as Li salt.

ADVANTAGE - The non-aq. sec. battery has large discharge capacity, good charge and discharge characteristics and good safety.

Dwg.0/1

Title Terms: NON; AQUEOUS; SEC; BATTERY; DISCHARGE; CAPACITY; COMPRISE; AMORPHOUS; COMBINATION; OXIDE; CATHODE; LITHIUM; CONTAIN; COMBINATION; OXIDE; ANODE; NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-010/40

International Patent Class (Additional): H01M-004/02; H01M-004/58

File Segment: CPI; EPI

?

T S1/5/1

1/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05360358

NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 08-315858 [JP 8315858 A]

PUBLISHED: November 29, 1996 (19961129)

INVENTOR(s): MURAI ASA

APPLICANT(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD [000520] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 07-121207 [JP 95121207]

FILED: May 19, 1995 (19950519)

INTL CLASS: [6] H01M-010/40; H01M-004/02; H01M-004/58

JAPIO CLASS: 42.9 (ELECTRONICS -- Other); 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 35.1 (NEW ENERGY SOURCES -- Solar Heat); 44.2 (COMMUNICATION -- Transmission Systems); 44.4 (COMMUNICATION -- Telephone)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R007 (ULTRASONIC WAVES); R011 (LIQUID CRYSTALS); R052 (FIBERS -- Carbon Fibers); R055 (FIBERS -- Anti-static Fibers); R130 (ELECTRIC COMMUNICATIONS -- Pocket Bell Paging Devices); R139 (INFORMATION PROCESSING -- Word Processors)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide a nonaqueous secondary battery which has large-discharge capacity and has an excellent charge-discharge cycle characteristic and has excellent safety.

CONSTITUTION: A nonaqueous secondary battery is composed of a negative electrode material, a positive electrode material and nonaqueous electrolyte containing at least LiPF(sub 6) as lithium salt. The positive electrode material contains lithium, and is a composite oxide composed of at least one kind of transition metal and at least one kind of periodic table 13 group to 15 group elements, and the negative electrode material is an amorphous composite oxide.

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-315858

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 11 月 29 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	C
				D
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-121207

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 5 月 19 日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 村井 朝

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【目的】 放電容量が大きくかつ良好な充放電サイクル特性、良好な安全性を有する非水二次電池を提供する。

【構成】 負極材料、正極材料、リチウム塩として少なくとも L i P F<sub>6</sub> を含む非水電解質からなる非水二次電池であって、該正極材料がリチウムを含み、少なくとも 1 種の遷移金属と、少なくとも 1 種の周期律表 1 3 族から 1 5 族元素からなる複合酸化物であり、かつ負極材料が非晶質の複合酸化物である非水二次電池。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極材料、リチウム塩として少なくともLiPF<sub>6</sub>を含む非水電解質から成る非水二次電池に関し、該正極活物質がリチウムを含み、少なくとも1種の遷移金属と、少なくとも1種の周期律表13族から15族元素からなる複合酸化物であり、かつ負極材料が非晶質の複合酸化物であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該正極活物質が次の一般式(1)で表される複合酸化物を主体とすることを特徴とする請求項1に記載される非水二次電池。

$$Li, M^1_{1-x}, M^2_y, O_t \quad \text{一般式(1)}$$

式中、M<sup>1</sup>は遷移金属、M<sup>2</sup>は周期律表の第13族から15族の元素を表し、0<x≤1.2、0<y≤0.1、1.75≤w≤2.25を表す。

10

\*

$$Sn, M^3_{1-a}, M^4_b, O_t$$

一般式(2)

式中、M<sup>3</sup>は遷移金属元素、M<sup>4</sup>はAl、B、P、Si、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは1以下の数、bは0.2以上、2以下の数を表し、tは1

20

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高電圧、高容量でサイクル性に優れた新規な非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】正極活物質にLi<sub>2</sub>CoO<sub>2</sub>、負極材料にリチウムを用いる非水電解質二次電池は、高電圧、高エネルギー密度等の利点のため、携帯用の電子機器、通信手段の電源として注目されているが、リチウムデンドライトが発生しやすく安全性に問題があった。このため、負極材料のリチウムの代わりに、リチウムイオンを挿入放出可能な炭素質物質の開発が行われてきたが十分な性能には至っていない。サイクル寿命が短い理由としては、電解液の分解が起こること、正負極でのリチウムイオンの挿入放出がスムーズに進行しなくなることや、活物質の構造の崩壊が起こることによると考えられている。このため、特開平4-253162号公報、同4-328258号公報、同5-54889号公報、同5-325971号公報に記載されているように、正極活物質のLi<sub>2</sub>CoO<sub>2</sub>にLiやCo以外の元素を添加することが試みられているが、まだ不十分である。

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は安全性に優れ、高電圧高容量でサイクル性に優れた非水二次電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題は、正極活物質、負極材料、リチウム塩として少なくともLiPF<sub>6</sub>

50

2

\*【請求項3】 請求項2に於いて、M<sup>2</sup>が周期律表の第13族から15族の元素の中の2種以上を表すことを特徴とする非水二次電池。

【請求項4】 該正極活物質が、リチウムと遷移金属を含む複合酸化物を少なくとも1種と、周期律表の第13族から15族の化合物を混合熱処理して得ることを特徴とする請求項2、3に記載される非水二次電池。

【請求項5】 正極活物質粒子中の周期律表の第13族から15族元素の分布が、粒子の内部と表面で異なることを特徴とする請求項1から4に記載される非水二次電池。

【請求項6】 該負極活物質が下記一般式(2)で表される化合物を主体とすることを特徴とする請求項1から5に記載の非水二次電池

を含む非水電解質から成る非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウムを含み、少なくとも1種の遷移金属と、少なくとも1種の周期律表13族から15族元素からなる複合酸化物である非水二次電池により達成された。

【0005】以下、本発明について詳述する。本発明の正極活物質は次の一般式(1)で表される複合酸化物を主体とすることが好ましい。

$$Li, M^1_{1-x}, M^2_y, O_t \quad \text{一般式(1)}$$

式中、M<sup>1</sup>は遷移金属、M<sup>2</sup>は周期律表の第13族から15族元素を表し、0<x≤1.2、0<y≤0.1、1.75≤w≤2.25を表す。更に、M<sup>1</sup>はTi、V、Cr、Mn、Co、Ni及びCuの中の1種以上がより好ましい。これらの中でMn、Co、Ni、Vが特に好ましい。M<sup>2</sup>は、周期律表13族から15族の元素で、これらの中でB、Si、Ge、Sn、P、Alがより好ましい。xは0<x≤1.2であり、特に0.3<x≤1.1が好ましい。yは0<y≤0.1であり、特に0.005<y≤0.06が好ましい。wは1.75≤w≤2.25であり、特に1.9≤w≤2.1が好ましい。

【0006】特に好ましい組み合わせは、M<sup>1</sup>がMn、Co、Ni、Vの中の1種以上、M<sup>2</sup>がB、Si、Ge、Sn、P、Alの少なくとも1種、0.3<x≤1.1、0.005<y≤0.06、1.9≤w≤2.1である。更に、M<sup>2</sup>がB、P、Si、Ge、Sn、Alの中の2つ、例えば、BとSi、BとPであるとより好ましい。

【0007】本発明に於いて、元素M<sup>2</sup>は化合物中に均一に存在していても良いし、不均一な分布を持っていたりも良いが、化合物の粒子の外側に集中している形態が好ましい。このような例としては、元素M<sup>2</sup>の化合物が皮膜状に粒子を覆っている形態、元素M<sup>2</sup>の化合物が粒子に接合して数力所に局在化した形態、さらには、粒子の

3

外側の濃度が高く中心部に向かって、連続的に濃度が減少する分布を挙げることができる。

【0008】本発明の正極活物質を作るには、リチウム化合物、遷移金属化合物と周期律表第13族から15族の元素の化合物を混合して焼成する方法や、予めリチウム含有遷移金属複合酸化物を作りこれと周期律表第13族から15族の元素の化合物を混合して焼成する方法であっても良い。焼成の為の詳細は、特開平6-60、867号公報の段落0035、特開平7-14、579号公報等に記載されており、これらの方法を用いることができる。Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.98</sub>B<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>を例として説明すると、本発明の化合物は、水酸化リチウム、炭酸コバルト、三酸化ニホウ素、を所定量測定し、乳鉢等で良く混合した後700℃以上の温度で焼成し、冷却後微粒子に粉碎する方法のように加熱を1ステップでする方法でもよいし、2ステップ以上の加熱工程を有する方法であっても良い。2ステップ以上の方法としては、最初にLi<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>を焼成して合成し微細粉化したのち、三酸化ニホウ素やアルミナを加えて再加熱する方法が挙げられる。

【0009】本発明に於いて、特に元素M<sup>2</sup>の不均一分布を形成させるには、上記の加熱工程を2ステップ以上で行う方法や、元素M<sup>2</sup>の化合物をスパッタリングで作用させる方法等が好ましい。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄し、過剰の塩や、焼成前に原材料から持ち込まれた不純物を除去して使用してもよい。

【0010】以下に本発明の化合物を挙げるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.98</sub>B<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.95</sub>B<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.98</sub>Sn<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.98</sub>B<sub>0.02</sub>Al<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.95</sub>P<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.97</sub>Si<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.96</sub>B<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.96</sub>Sn<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.97</sub>Si<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.77</sub>Ni<sub>0.2</sub>B<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.77</sub>V<sub>0.2</sub>B<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.77</sub>Mn<sub>0.2</sub>B<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.77</sub>Fe<sub>0.2</sub>Si<sub>0.03</sub>Al<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.77</sub>Mn<sub>0.2</sub>Si<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.57</sub>Mn<sub>0.4</sub>B<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>0.97</sub>B<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>1.94</sub>B<sub>0.06</sub>O<sub>3.97</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.97</sub>B<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.95</sub>B<sub>0.03</sub>P<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.95</sub>B<sub>0.03</sub>Si<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Co<sub>0.95</sub>B<sub>0.03</sub>Sn<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>等が挙げられる。

【0011】更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0012】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1~50μmが好ましい。0.5~30μmの粒子の体積が95%以上である

4

ことが好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01~50m<sup>2</sup>/gが好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0013】本発明の負極材料は、錫を主体とする非晶質の複合酸化物であり、次の一般式(2)で表される。



式中、M<sup>3</sup>は遷移金属元素、M<sup>4</sup>はAl、B、P、Si、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を表し、aは1以下の数、bは0.2以上、2以下の数を、tは1以上、6以下の数を表す。一般式(2)の中で、次の一般式(3)の化合物が更に好ましい。



式中、M<sup>4</sup>、b、tは一般式(2)と同じである。一般式(3)の中で、次の一般式(4)の化合物が特に好ましい。



式中、M<sup>5</sup>はAl、B、P、Siの中の少なくとも2種以上の元素を表し、b、tは一般式(2)と同じである。

【0014】一般式(3)の化合物は更に次の式(5)で表される化合物が特に好ましい。



式中、M<sup>6</sup>はAl、B、P、Siの少なくとも1種を、M<sup>7</sup>は周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素の少なくとも1種を表し、aは1以下の数、cは0.2以上、2以下の数、dは1以下の数で、0.2<c+d<2、tは1以上6以下の数を表す。一般式(2)から(5)に於いて、SnとM<sup>3</sup>とは、機能元素であり、リチウムイオンの吸蔵、放出に伴って価数が増減し、充放電容量に寄与のできる元素のことを示す。M<sup>3</sup>は遷移金属元素、より好ましくはFe、Mn、鉛、ゲルマニウムが好ましい。aは1以下の数、好ましくは0.5以上、1以下である。M<sup>6</sup>とM<sup>7</sup>は一般式(5)の化合物を全体として非晶質化させるための元素であり、M<sup>6</sup>は非晶化可能な元素であり、Al、B、P、Siの1種以上を用いるのが好ましい。M<sup>7</sup>は非晶質の修飾が可能な元素であり、周期律表第1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素であり、K、Na、Cs、Mg、Ca、Ba、Y、Fが好ましい。bは0.2以上、2以下の数、cは1以下の数で、0.2<b+c<2、tは1以上6以下の数を表す。

【0015】本発明の負極材料は電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuKα線をを用いたX線回折法で2θ値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2θ値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2θ値で20°以上40°以

5

下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0016】本発明の非晶質複合酸化物は、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、一般式(1)に記載された元素の酸化物あるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質複合酸化物を得るのが好ましい。

【0017】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分5℃以上200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2℃以上107℃以下であることが好ましい。本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶解する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶解する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0018】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0019】本発明で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0020】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本

6

発明はこれらに限定されるものではない。 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$

【0021】 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 。

【0022】 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 。

【0023】 $\text{Sn}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、

【0024】 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 。

【0025】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0026】本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、

7

負極材料当たり50～700モル%が好ましいが、特に、100～600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0027】本発明の負極材料には各種元素を含ませることができる。例えば、ランタノイド系金属(Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)や、電子伝導性をあげる各種化合物(例えば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～5モル%が好ましい。

【0028】本発明の非水二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることができる。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

【0029】本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは負極材料の表面を、用いられる正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ましい。さらに、電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。例えば、 $PbO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ などやまたはこれらの酸化物にドーパント(例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など)を含ませることが好ましい。特に好ましくは、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $PbO_2$ である。

【0030】表面処理された金属酸化物の量は、該正極活物質あるいは負極材料当たり、0.1～10重量%が好ましい。また、0.2～5重量%が特に好ましく、0.3～3重量%が最も好ましい。

【0031】また、このほかに、正極活物質や負極材料の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキシドなどにより処理することが挙げられる。また、負極材料の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設けるなどにより処理することが挙げられる。また、正極活物質や負極材料は水洗などの精製工程を経てもよい。

【0032】電極合剤には、導電剤、結着剤、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。導電剤は、構成された

8

電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、アセチレンブラック、グラファイトとアセチレンブラックの併用が特に好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【0033】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。合剤中における結着剤の分布は、均一でも、不均一でもよい。

【0034】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、後述の内圧を上げる化合物であり、炭酸塩が代表例である。

【0035】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩(アニオンとリチウムカチオン)とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチル

9

エチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。

【0036】これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ 、 $(1, 2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ 、低級脂肪族カルボン酸イオン、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、クロロポラン化合物のアニオン、四フェニルホウ酸イオンを挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも環状カーボネート及び/または非環状カーボネートを含ませることが好ましい。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを含ませることが好ましい。また、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートを含ませることが好ましい。またエチレンカーボネートのほかに、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に

【0037】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化合物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、硫化リン化合物などが有効である。

【0038】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステル

10

ポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0039】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$ -グリウム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノイミン染料、 $N$ -置換オキサゾリジノンと $N$ 、 $N'$ -置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $\text{AlCl}_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリール化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、第四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。

【0040】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

【0041】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、 $\text{Al-Cd}$ 合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 $\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0042】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンドラー、偏平、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極材料の合剤はバレットの形状に圧縮されて主に用いられる。



11

そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、パー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~10

0m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 $\mu$ mが特に好ましい。

【0043】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80~350 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、特に100~250 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm<sup>2</sup>が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200 $^{\circ}$ Cが好ましい。正極シートに対する負極シートとの幅の比率は、0.9~1.1が好ましい。特に、0.95~1.0が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

【0044】該合剤シートとセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ

12

保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの炭酸塩などがあげられる。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0045】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、サブノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、他の二次電池や太陽電池あるいは一次電池と組み合わせることもできる。

【0046】本発明の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に負極材料としてSnSiPAlSMTOr（MはP、Mg、B、Geのうちの少なくとも一種、p、s、tは0.05~5、rは1.1~12）、またこの負極材料の80 $\mu$ m以上粒子混入率は5wt%以下、1 $\mu$ m以下粒子混入率は4wt%以下が好ましい。正極活物質として、Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>NiO<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>MnO<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（ここでx=0.05~1.2）から選ばれる少なくとも1種の化合物を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている。ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている。ネッ

13

ト、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤として、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカルボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質として、 $\text{LiPF}_6$  を含み、さらに、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  などのリチウム塩を混合して用いることが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。電池の形態は、コイン、ボタン、シリンダー、扁平、角型のいづれでもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全弁、高温で抵抗を上げるセパレーター）を備えることが好ましい。

【0047】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

## 実施例1

正極活物質は次のようにして作った。本発明外の正極活物質C-1は、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )と炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )をモル比で2:3の割合となるように秤量混合し、空气中900℃で10時間焼成して $\text{LiCoO}_2$ を作った。本発明の化合物C-2は、酸化コバルト、炭酸リチウムの他にホウ酸を所定量秤量混合しC-1と同様に焼成して作った。ホウ素の量はC-1モルに対しホウ素0.02モルである。C-2とはホウ素量の異なるサンプルC-3( $\text{B}_0.05$ モル)、C-4( $\text{B}_0.09$ )、C-5( $\text{B}_0.12$ )を同様な方法で作った。ホウ酸の代わりに $\text{SnO}$ を使用してC-6( $\text{Li}_1\text{Co}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$ )を作った。同様にC-7( $\text{Li}_1\text{Co}_{0.97}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ )を作った。上記とは異なる方法で試料を作った。活物質C-1粉末(平均粒径6 $\mu\text{m}$ )と $\text{B}_2\text{O}_3$ の所定量を秤量混合した後、750℃で4時間加熱しC-8からC-11を作った。それぞれのホウ素含量はC-8( $\text{B}_0.02$ モル)、C-9( $\text{B}_0.05$ )、C-10( $\text{B}_0.09$ )、C-11( $\text{B}_0.12$ )であった。更にC-12( $\text{Li}_1\text{Co}_{0.96}\text{B}_{0.02}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$ )、C-13( $\text{Li}_1\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.02}\text{Si}_{0.03}\text{O}_2$ )を作った。

【0048】正極シートは次のようにして作った。正極活物質C-1を87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸

14

ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断した。そして、240 $\mu\text{m}$ の帯状正極シートSC1を作製した。同様に活物質C-2からC-13を用いて、正極シートSC2からSC13を作った。

【0049】次に負極材料の作り方について述べる。一酸化錫、二酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ほう素を乾式混合し、アルミナ製のつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1000℃まで昇温した。1200℃で10時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、これを粗粉砕し、さらにジェットミルで粉砕し、平均粒径4.5 $\mu\text{m}$ の $\text{SnSi}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ (化合物A-1)を得た。化合物A-1は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法において2 $\theta$ 値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 $\theta$ 値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られず非晶質の化合物であることがわかった。同様な方法で、 $\text{SnMg}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.15}$ (化合物A-2)、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ (化合物A-3)を作った。化合物A-2は非晶質、A-3は結晶性のデータを示した。

【0050】次に負極シートの作り方について述べる。負極材料としてA-1を86重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%の割合で混合し、更に結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ18 $\mu\text{m}$ の銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さで切断して帯状の負極シートSA1を作製した。負極シートSA1の厚みは124 $\mu\text{m}$ であった。負極シートSA1の作り方と同様に、A-2、A-3を用いて負極シートSA2、SA3を作った。負極材料A-1の代わりに同重量のピッチコークスを用いて、負極シートSA4を作った。負極シートの厚みはSA1と容量が等しくなるように調節した。

【0051】上記負極シートSA4および正極シートSC1のそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空气中で150℃2時間脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート(5)、微多孔性ポリプロピレンフィルムセパレーター(セルガード2400)、脱水乾燥済み負極シート(4)およびセパレーター(3)の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0052】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(2)に収納した。1リットル当たり $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiBF}_4$ を各々0.95、0.05mol含有し、溶媒がエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートの3:7容量混合液か

らなる電解質を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋(8)をガスケット(1)を介してかして円筒型電池を作製した。なお、正極端子(8)は正極シート(5)と、電池缶(2)は負極シート(4)とあらかじめリード端子により接続した。図1に円筒型電池の断面を示した。なお、(7)は安全弁である。この電池をD-1とする。

【0053】正負極シートを組み合わせる次の表のような電池を作った。充放電条件は、4. 2~2. 8V、1 mA/cm<sup>2</sup>とした。その結果を、下記に示した。表中の特性値は次の通りである。容量；第1回放電容量(負極材料1g当たりの放電容量)。サイクル性；放電容量が第2回放電容量の75%となるサイクル数。安全弁開\*

No	正極シート	負極シート	容量 mAh/g	サイクル性	安全弁の 開放有無	その他
1	SC1	SA4	403	520	なし	比較例
2	SC3	同	387	520	なし	比較例
3	SC9	同	397	525	なし	比較例
4	SC1	SA3	526	55	開放	比較例
5	SC3	同	515	65	開放	比較例
6	SC9	同	519	60	開放	比較例
7	SC1	SA1	535	420	開放	比較例
8	SC3	同	521	495	なし	本発明
9	SC9	同	527	515	なし	本発明
10	SC1	SA2	513	440	開放	比較例
11	SC2	同	509	495	なし	本発明
12	SC3	同	505	510	なし	本発明
13	SC4	同	498	520	なし	本発明
14	SC5	同	463	510	なし	本発明
15	SC6	同	508	490	なし	本発明
16	SC7	同	508	500	なし	本発明
17	SC8	同	510	505	なし	本発明
18	SC9	同	507	525	なし	本発明
19	SC10	同	503	550	なし	本発明
20	SC11	同	489	530	なし	本発明
21	SC12	同	510	515	なし	本発明
22	SC13	同	510	515	なし	本発明

#### 【0056】

【発明の効果】本発明のように、正極材料にリチウムを含み、少なくとも1種の遷移金属と、少なくとも1種の周期律表13族から15族元素からなる複合酸化物を用い、かつ負極材料に非晶質の複合酸化物を用い、LiPF<sub>6</sub>を含む電解液を用いると、高い放電容量でサイクル性と安全性に優れた非水二次電池を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

#### 【符号の説明】

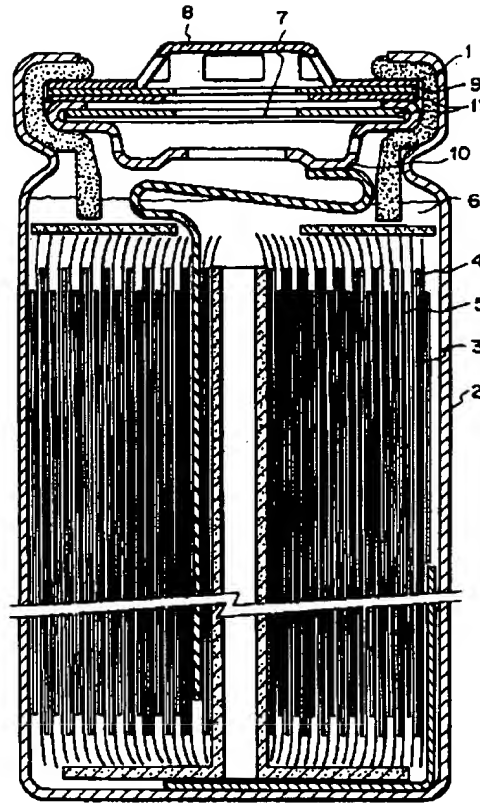
\*放；4. 5Vまで充電した電池の外部短絡テストでの安全弁の開放の有無。

【0054】これらの結果から、次のことがわかった。本発明の正極活物質は、電池1から3のように炭素質材料の負極と組み合わせる場合や、電池4から6のように結晶性の酸化物負極と組み合わせる場合には、効果が見られず、本発明の非晶質負極材料SA-1、SA-2との組み合わせに特有なことがわかる。更に電池8と9、11と17、12と18、13と19、14と20の比較から、正極活物質の作り方として、活物質C-1を作成後、ホウ素化合物を混合して焼成した方法による試料の方が効果の大きいことがわかった。

#### 【0055】

- 1 ガスケット
- 2 電池缶
- 3 セパレーター
- 4 負極シート
- 5 正極シート
- 6 電解液
- 7 安全弁
- 8 正極端子兼電池蓋
- 9 PTC素子
- 10 封口板
- 11 絶縁リング

【図1】



T S3/5/1

3/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012394897

WPI Acc No: 1999-201004/199917

XRAM Acc No: C99-058745

XRFX Acc No: N99-148831

**Non-aqueous electrolytic secondary battery - has cathode of an active complex oxide containing tin, zinc and phosphorus**

Patent Assignee: SEIMI CHEM KK (SEIM-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11045712	A	19990216	JP 98115594	A	19980424	199917 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97138869 A 19970528

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11045712	A	5	H01M-004/58	

Abstract (Basic): JP 11045712 A

NOVELTY - The non-aqueous electrolytic secondary battery consists of an anode, a cathode and a non-aqueous electrolyte containing a lithium salt. The cathode is made up of an active complex oxide containing tin, zinc and phosphorus.

USE - None given.

ADVANTAGE - Excels in safety, cycle characteristic and has high discharge potential.

Dwg.0/1

Title Terms: NON; AQUEOUS; ELECTROLYTIC; SECONDARY; BATTERY; CATHODE; ACTIVE; COMPLEX; OXIDE; CONTAIN; TIN; ZINC; PHOSPHORUS

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/58

International Patent Class (Additional): C01G-019/00; H01M-004/02; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

?